

A9

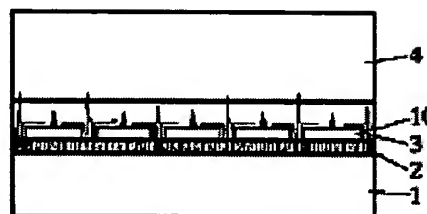
**NITRIDE SEMICONDUCTOR SUBSTRATE AND MANUFACTURE THEREOF**

**Patent number:** JP11251253  
**Publication date:** 1999-09-17  
**Inventor:** OZAKI NORIYA; KIYOHISA HIROYUKI; NAKAMURA SHUJI  
**Applicant:** NICHIA CHEM IND LTD  
**Classification:**  
- **international:** H01L21/205; H01L31/02; H01L33/00; H01S3/18  
- **european:**  
**Application number:** JP19980052573 19980305  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP11251253**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a nitride semiconductor substrate having good crystallinity, and a nitride semiconductor substrate.

**SOLUTION:** By providing a first step of growing an underlying layer 2 made of a first nitride semiconductor on a different-type substrate 1, made of a material different from a nitride semiconductor and not growing a nitride semiconductor on the surface of the underlying layer 2 or partially forming a protective film 10 which is hard to grow, a second step of growing a second nitride semiconductor 3 from the underlying layer 2 up to the top of the protective film 10 by a metal organic vapor phase growth method after the first step, and a third step of growing a third nitride semiconductor 4 having a thickness greater than that of the second nitride semiconductor 3 on the second nitride semiconductor 3 by a hydride vapor phase growth method after the second step, a crystal defect in the nitride semiconductor substrate is stopped halfway through the growth.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-251253

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

31/02

33/00

C

33/00

H 0 1 S 3/18

H 0 1 S 3/18

H 0 1 L 31/02

A

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-52573

(22) 出願日

平成10年(1998) 3月5日

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 小崎 徳也

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 清久 裕之

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 中村 修二

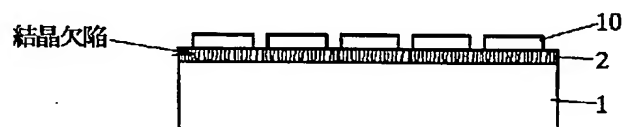
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体基板の製造方法および窒化物半導体基板

(57) 【要約】

【目的】 結晶性の良い窒化物半導体基板の製造方法と、窒化物半導体基板を提供する。

【構成】 窒化物半導体と異なる材料よりなる異種基板上に、まず第1の窒化物半導体よりなる下地層を成長させ、その下地層の上に表面に窒化物半導体が成長しないか、若しくは成長しにくい性質を有する保護膜を部分的に形成する第1の工程と、第1の工程後、有機金属気相成長法により、下地層から前記保護膜上部に至るまで、第2の窒化物半導体を成長させる第2の工程と、第2の工程後、ハイドライド気相成長法により、第2の窒化物半導体層の上に、その第2の窒化物半導体層よりも厚い膜厚で第3の窒化物半導体を成長させる第3の工程とを具備することにより、窒化物半導体基板の結晶欠陥が成長途中で止まる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化物半導体と異なる材料よりなる異種基板上に、まず第1の窒化物半導体よりなる下地層を成長させ、その下地層の上に表面に窒化物半導体が成長しないか、若しくは成長しにくい性質を有する保護膜を部分的に形成する第1の工程と、

第1の工程後、有機金属気相成長法により、下地層から前記保護膜上部に至るまで、第2の窒化物半導体を成長させる第2の工程と、

第2の工程後、ハイドライド気相成長法により、第2の窒化物半導体層の上に、その第2の窒化物半導体層よりも厚い膜厚で第3の窒化物半導体を成長させる第3の工程とを具備することを特徴とする窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項2】 前記第2の工程、または第3の工程の少なくとも一方の工程において、窒化物半導体にn型不純物をドーピングすることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項3】 前記第2の工程、または前記第3の工程の内の少なくとも一方の工程において、窒化物半導体層中のn型不純物に濃度勾配を設けることを特徴とする請求項2に記載の窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項4】 前記濃度勾配は異種基板から離れるに従ってn型不純物濃度が小さくなるように調整されていることを特徴とする請求項3に記載の窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項5】 前記第3の窒化物半導体成長後、少なくとも異種基板、下地層、および保護膜を除去する第4の工程を具備することを特徴とする請求項1乃至4の内のいずれか1項に記載の窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項6】 ハイドライド気相成長法により成長させ、第1の主面と第2の主面とを有する窒化物半導体基板であって、前記第1の主面、若しくは第2の主面近傍の結晶欠陥が $1 \times 10^5$ 個/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする窒化物半導体基板。

【請求項7】 前記窒化物半導体基板にn型不純物がドーピングされていることを特徴とする請求項6に記載の窒化物半導体基板。

【請求項8】 前記n型不純物は窒化物半導体基板内で濃度勾配を有することを特徴とする請求項7に記載の窒化物半導体基板。

【請求項9】 前記窒化物半導体基板の第1の主面若しくは第2の主面のいずれか一方の面に接近するに従って、n型不純物濃度が小さくなるようにされていることを特徴とする請求項8に記載の窒化物半導体基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は窒化物半導体よりなる(In<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-x-y</sub>N、0 ≤ x、0 ≤ y、x+y ≤ 1)基板の製造方法と、窒化物半導体基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に半導体を基板上に成長させる際、成長させる半導体と格子整合した基板を用いると半導体の結晶欠陥が少なくなって結晶性が向上することが知られている。しかし、窒化物半導体は格子整合する基板が現在世の中に存在しないことから、一般にサファイア、スピネル、炭化ケイ素のような窒化物半導体と格子整合しない異種基板の上に成長されている。

【0003】 一方、窒化物半導体と格子整合するGaNバルク結晶を作製する試みは、様々な研究機関において成されているが、未だに数ミリ程度のものしか得られたという報告しかされておらず、実用化には程遠い状態である。

【0004】 GaN基板を作製する技術として、例えば特開平7-202265号公報、特開平7-165498号に、サファイア基板の上にZnOよりなるバッファ層を形成して、そのバッファ層の上に窒化物半導体を成長させた後、バッファ層を溶解除去する技術が記載されている。しかしながらサファイア基板の上に成長されるZnOバッファ層の結晶性は悪く、そのバッファ層の上に厚膜で窒化物半導体を成長させても、結晶全体の結晶欠陥が $10^8$ 個/cm<sup>2</sup>以上もあり、良質の窒化物半導体結晶を得ることは難しい。さらに、薄膜のZnOよりなるバッファ層の上に、基板となるような厚膜の窒化物半導体を連続して成長させることも難しい。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 LED素子、LD素子、受光素子等の数々の電子デバイスに使用される窒化物半導体素子を作製する際、窒化物半導体よりなる基板を作製することができれば、その基板の上に新たな窒化物半導体を成長させて、格子欠陥が少ない窒化物半導体が成長できるので、それら素子の結晶性が飛躍的に良くなり、従来実現されていなかった素子が実現できるようになる。従って本発明の目的とするところは、結晶性の良い窒化物半導体基板の製造方法と、窒化物半導体基板を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の窒化物半導体基板の製造方法は、窒化物半導体と異なる材料よりなる異種基板上に、まず第1の窒化物半導体よりなる下地層を成長させ、その下地層の上に表面に窒化物半導体が成長しないか、若しくは成長しにくい性質を有する保護膜を部分的に形成する第1の工程と、第1の工程後、有機金属気相成長法(Metal Organic Vapor Phase Epitaxy:以下、MOVPEという。)により、下地層から前記保護膜上部に至るまで、第2の窒化物半導体を成長させる第2の工程と、第2の工程後、ハイドライド気相成長法(Hydride Vapor Phase Epitaxy:以下、HVPEという。)により、第2の窒化物半導体層の上に、その第2の窒化物半導体層よりも厚い膜厚で第3の窒化物半導体

を成長させる第3の工程とを具備することを特徴とする。

【0007】前記第2の工程、または第3の工程の少なくとも一方の工程において、窒化物半導体にn型不純物をドーピングすることを特徴とする。ドーピングするn型不純物としてはSi、Ge、Sn、S等のIV族元素を用い、好ましくはSi、Snをドーピングする。

【0008】また、前記第2の工程、または前記第3の工程の内の少なくとも一方の工程において、窒化物半導体層中のn型不純物に濃度勾配を設けることを特徴とする。濃度勾配とはn型不純物濃度に傾斜があることであり、連続的に傾斜が設けられていても良いし、またステップ状に傾斜が設けられていても良い。

【0009】さらに、前記濃度勾配は異種基板から離れるに従ってn型不純物濃度が小さくなるように調整されていることを特徴とする。これは主面に接近するに従ってn型不純物濃度が小さくなるようにしてあれば、後にn電極を設ける際に、どこかの窒化物半導体基板を露出させても、高濃度にn型不純物をドーピングした第2、第3の窒化物半導体層側をコンタクト層とすることできるため、素子のV<sub>f</sub>を低下させ、出力を向上させる上で望ましいからである。また、窒化物半導体基板上に成長させた半導体層側からエッチングして、エッチング面に電極を設けても、n型不純物を高濃度にドーピングした第2の窒化物半導体層または、第3の窒化物半導体層を電極形成層とすることが同理由において望ましい。

【0010】本発明では、前記第3の窒化物半導体成長後、少なくとも異種基板、下地層、および保護膜を除去する第4の工程を具備することを特徴とする。この工程を行うことにより、窒化物半導体基板単体、つまり半導体層を積層するためのウェーハとできる。なお、この基板を用いて半導体を基板の表面に成長させる場合、第3の窒化物半導体層面側を成長面とする方が、結晶欠陥が少ないので、結晶性の良い半導体層が積層成長できる。

【0011】また本発明の窒化物半導体基板は、ハイドライド気相成長法により成長され、第1の主面と第2の主面とを有する窒化物半導体基板であって、前記第1の主面、若しくは第2の主面近傍の結晶欠陥が $1 \times 10^5$ 個/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする。主面上に次に成長させる半導体層の結晶欠陥を少なくするには、望ましくは $5 \times 10^4$ 個/cm<sup>2</sup>以下、さらに望ましくは $1 \times 10^4$ 個/cm<sup>2</sup>以下、最も望ましくは $1 \times 10^3$ 個/cm<sup>2</sup>以下の主面近傍の結晶欠陥を有する窒化物半導体基板を選択する。なお主面近傍は主面表面から5μm以内とし、その5μm以内の結晶欠陥の数はTEM（透過型電子顕微鏡）により計測できる。結晶欠陥はTEMにより平面観察(plan-view)を行い、その欠陥密度の平均を指すものとする。

【0012】さらに本発明の窒化物半導体基板は、n型不純物がドーピングされていることを特徴とする。好ましく

はそのn型不純物は窒化物半導体基板内で濃度勾配を有し、さらに好ましくは窒化物半導体基板の第1の主面若しくは第2の主面のいずれか一方の面に接近するに従って、n型不純物濃度が小さくなるようにされていることが望ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】図1乃至図5は、本発明の製造方法の各工程を順を追って説明するための、窒化物半導体基板の構造を示す模式断面図である。なお、図において窒化物半導体層内部に示す細線は結晶欠陥の方向、および数を模式的に示している。図1に示すように第1の工程では、異種基板1上に、まず第1の窒化物半導体よりなる下地層2を成長させ、その下地層2の上に、表面に窒化物半導体が成長しないか、若しくは成長しにくい性質を有する保護膜を部分的に形成する。

【0014】異種基板1は窒化物半導体と異なる材料よりなる基板であればどのようなものでも良く、例えば、サファイアC面その他、R面、A面を主面とするサファイア、スピネル(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)のような絶縁性基板、SiC(6H、4H、3Cを含む)、ZnS、ZnO、GaAs、Si、及び窒化物半導体と格子整合する酸化物基板等、従来知られている窒化物半導体と異なる基板材料を用いることができる。さらに前記基板材料の主面をオフアングルさせた基板も用いることもできる。

【0015】下地層2の成長方法は特に問うものではなく、MOVPE、MBE、HVPE等、窒化物半導体を成長させるのに知られている従来の方法で成長できる。この下地層2は異種基板1と材料が異なるために、結晶欠陥が非常に多く、通常 $10^8$ 個/cm<sup>2</sup>以上あり、窒化物半導体基板とはならない。下地層にはアンドープのGaNを成長させることが最も好ましい。

【0016】保護膜10の材料としては、その保護膜表面に窒化物半導体が成長しないか、若しくは成長しにくい性質を有する材料を選択し、例えば酸化ケイ素(SiO<sub>x</sub>)、窒化ケイ素(Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>)、酸化チタン(TiO<sub>x</sub>)、酸化ジルコニウム(ZrO<sub>x</sub>)等の酸化物、窒化物、またこれらの多層膜その他、 $1200^\circ\text{C}$ 以上の融点を有する金属等を用いることができる。これらの保護膜材料は、窒化物半導体の成長温度 $600^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度にも耐え、その表面に窒化物半導体が成長しないか、成長しにくい性質を有している。保護膜を部分的(＝選択的)に形成するためには、例えばフォトリソグラフィ技術を用いて、所定の形状を有するフォトマスクを作製し、そのフォトマスクを介して、前記材料を気相蒸着することにより、所定の形状を有する保護膜を形成できる。保護膜10の形状は特に問うものではなく、例えばドット、ストライプ、基盤面状の形状で形成でき、好ましくはストライプ状の形状で形成することが望ましい。図1では下地層2の上に例えばストライプ状の保護膜を形成し、そのストライプに対して垂直な方向で

ウェーハを切断した際の部分的な断面図を示している。特に図1に示すように部分的に形成した保護膜10の露出部分(窓部)の面積を、保護膜の面積よりも小さくすると、下地層から転位する結晶欠陥の数が少なくなり、さらに結晶欠陥の少ない窒化物半導体基板が成長できるため、特に望ましい。

【0017】保護膜10をストライプ状に形成する場合、窓部の幅は $10\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下に調整する。 $10\mu\text{m}$ よりも広いと保護膜上部に成長させる結晶欠陥の数が多くなる傾向にある。さらに、結晶欠陥の少ない窒化物半導体基板を得るためには、窓部の幅(Ww)と保護膜の幅(Ws)の比 $Ws/Ww$ は、1より大きく $\sim 20$ 以下とすることが望ましく、好ましくは10以下とする。

【0018】次に、本発明の第2の工程ではMOVPEを用い、図2に示すように下地層から前記保護膜上部に至るまで、第2の窒化物半導体3を成長させる。第2の窒化物半導体3は結晶欠陥の少ない窒化物半導体を得る上で、アンドープのGaN若しくはn型不純物をドーパしたGaNを成長させることが最も好ましい。

【0019】図2に示すように、保護膜10を形成した下地層2の上に、第2の窒化物半導体3を成長させると、保護膜10の上には窒化物半導体が成長せず、窓部の下地層の上に第2の窒化物半導体3が最初に選択成長される。さらに成長を続けると、第2の窒化物半導体が保護膜10の上で横方向に成長する。横方向に成長する窒化物半導体は、下地層のように縦方向に成長する窒化物半導体と異なり、結晶欠陥が保護膜10によって覆われているため、結晶欠陥が転位しない。結晶欠陥は保護膜の上部において、横方向に伸びてくるが途中で止まる傾向にある。さらに窓部から転位する結晶欠陥も第2の窒化物半導体層表面に現れてくるものもあるが、途中で止まりやすい傾向にある。なお、この工程をHVPEで行うと第2の窒化物半導体層の結晶欠陥が多くなる傾向にあるため好ましくなく、本発明ではMOVPEで行う。

【0020】本発明の方法において、図2に示すように保護膜10の表面において、保護膜の平面に対してほぼ垂直に第2の窒化物半導体層を横方向に成長させる具体的手段として、例えばMOVPEによると、窒化物半導体を成長させる際に、3族源のガスに対する、窒素源のガスのモル比(窒素源/3族源)を2000以下に調整することが望ましい。好ましいモル比としては1800以下、さらに望ましくは1500以下に調整する。下限は化学量論比以上であれば特に限定しないが、望ましくは10以上、さらに好ましくは30以上、最も好ましくは50以上に調整する。このモル比の値が2000よりも大きいと、窓部から三角形の窒化物半導体が成長し、それによって結晶欠陥が伸びていくので、結晶欠陥が途中で止まることが少なく、結晶欠陥の数が多くな

る。しかし、このようにガス流量を調整すると、保護膜水平面に対して垂直に窒化物半導体が成長して、その垂直な面が壁のようになって保護膜上で繋がるため、保護膜の上部において、結晶欠陥が成長途中で止まりやすい。また、窓部から伸びる結晶欠陥も途中で止まりやすい。従って、結晶欠陥の少ない第2の窒化物半導体層が成長できる。図3、図4で示すように、保護膜のほぼ中央部に三角形の空洞があるのは、横方向に対して垂直に第2の窒化物半導体層が伸びてきて繋がった形跡である。

【0021】MOVPE法で成長させる際、窒素源のガスには、例えばアンモニア、ヒドラジン等の水素化物ガスを、3族源のガスには、TMG(トリメチルガリウム)、TEG(トリエチルガリウム)等の有機Gaガス、TMA、TMI等の有機Al、有機Inガスをを用いる。

【0022】またこの第2の窒化物半導体層成長中に前記したSi、Sn等のn型不純物をドーピングすることもできる。n型不純物濃度は $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ の範囲でドーピングすることが望ましい。 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ よりも少ないと第2の窒化物半導体層のキャリア濃度が不十分となるので、抵抗率が高くなる傾向にある。 $5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ よりも多いと、不純物濃度が大きいため、結晶性が悪くなり、結晶欠陥が増大する傾向にある。好ましい範囲としては、 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。

【0023】さらに、第2の窒化物半導体にn型不純物をドーピングする場合、n型不純物に濃度勾配を設けることが望ましい。特に、濃度勾配は異種基板から離れるに従ってn型不純物濃度が小さくなるように調整されていることが望ましい。これは異種基板、下地層、保護膜を除去し、第2の窒化物半導体層にn電極を設ける際に、どのような面が露出しているか、その面は他の部分と比較して、n型不純物が高濃度にドーパされた層となるので、n+、nの構造となり、窒化物半導体基板上に例えば発光素子構造を積層した場合、発光素子のVfを低下させ、出力を向上させる。

【0024】次に、図3に示すように、第2の窒化物半導体層3の成長を続けると、保護膜の上で横方向に成長する第2の窒化物半導体層が繋がり、一体となる。この第2の窒化物半導体は結晶欠陥が前述の下地層に比べて、結晶欠陥の数が1桁以上少なく窒化物半導体基板となる。しかし下地層に比べて膜厚が薄いので異種基板をつけた状態では基板となるが、異種基板を除去すると、第2の窒化物半導体がバラバラに割れてしまい基板とはなりにくい傾向にある。

【0025】第2の窒化物半導体層の成長膜厚は、保護膜10の形成幅にもよるが、 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上で成長させる。これは、保護膜の上部を第2の窒化物半導体層で覆った

めの膜厚の範囲であり、 $1\mu\text{m}$ よりも少ないと、第2の窒化物半導体層が保護膜の上を横方向に成長しにくい傾向にあるので、第2の窒化物半導体層の上に成長させる第3の窒化物半導体層の結晶欠陥が多くなる傾向にある。横方向に成長しないと結晶欠陥を減らすことが難しい。なお上限については特に限定しないが、 $70\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。 $70\mu\text{m}$ より厚く成長させると、成長時間が長時間になって窒化物半導体層の表面が荒れ、また保護膜が分解しやすい傾向にあるため、あまり好ましいとは言えない。

【0026】次に、第3の工程では、第2の窒化物半導体層3の上に、その第2の窒化物半導体層よりも厚い膜厚で、HVPEにより、第3の窒化物半導体4を成長させる。図4は成長後の状態を示している。MOVPEでGa<sub>2</sub>Nを厚膜で成長させると、Ga<sub>2</sub>N表面が粗くなる傾向にある。これは長時間成長していることにより、異種基板との歪みにより面が荒れてくるものと思われる。さらに長時間成長していると保護膜（例えばSiO<sub>2</sub>）が分解する傾向にあり、保護膜上部に成長する窒化物半導体にピットが現れる傾向にある。一方HVPEでは、成長速度がMOVPEに比較して数倍以上速いので、例えば $300\mu\text{m}$ の成長が数時間でできる。このため異種基板による歪みの影響を受けにくく、また保護膜の分解を押さえることができるので、表面が均一な第3の窒化物半導体を成長できる。なお、本発明の第3の工程は、図3に示す第2の窒化物半導体層3を保護膜上部全てに成長させた後、その第2の窒化物半導体層の上に成長させることが望ましいが、図2に示すように、第2の窒化物半導体層で保護膜の上が一部覆われた状態でも、第3の工程を行うこともでき、本発明の請求項の範囲内である。

【0027】HVPEでは、GaメタルにHClガスを流し、一方別のガス配管でアンモニアガスを流して、基板上でそれらのガスを混合して、 $\text{GaCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ga}_2\text{N} + \text{HCl} + \text{H}_2$ なる反応が行われる。このように結晶欠陥の少ない第2の窒化物半導体の上に、HVPEにより厚膜で第3の窒化物半導体を成長させると、縦方向に伸びる結晶欠陥がほとんどなくなり、全体に結晶欠陥が非常に少ない窒化物半導体が成長できる。その第3の窒化物半導体層の結晶欠陥は、第2の窒化物半導体よりもさらに少なくなり、例えば最終的な表面近傍が $1 \times 10^5/\text{cm}^2$ 以下の結晶欠陥を有する基板が得られる。

【0028】この第3の窒化物半導体層成長中に前記したSi、Sn等のn型不純物をドーピングすることもできる。n型不純物濃度は第2の窒化物半導体層の場合と同様に $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ の範囲、好ましくは $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ とする。

【0029】さらに好ましい態様として、第3の窒化物半導体にn型不純物をドーピングする場合、n型不純物に濃

度勾配を設けることが望ましい。特に、濃度勾配は異種基板から離れるに従ってn型不純物濃度が小さくなるように調整されていることが望ましい。作用は第2の窒化物半導体層と同じであるので省略する。

【0030】第3の窒化物半導体層の膜厚は $10\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上成長させることが望ましい。 $10\mu\text{m}$ よりも少ないと、結晶欠陥の数が少なくなりにくい傾向にある。上限は特に限定しないが、 $1\text{mm}$ 以下とすることが望ましい。 $1\text{mm}$ より厚く成長させると、窒化物半導体と異種基板との熱膨張係数差により、ウェーハ全体が反ってしまい、均一な膜厚で第3の窒化物半導体層が成長しにくい傾向にあるからである。

【0031】次に、本発明の第4の工程では、第3の窒化物半導体3成長後、少なくとも異種基板1、下地層2、保護膜10を除去する。図5では第2の窒化物半導体層3も除去した後の構造を示しているが、例えば第2の窒化物半導体層2を $20\mu\text{m}$ 以上の膜厚で成長させた場合、異種基板、下地層、保護膜を除去して、第2の窒化物半導体3も残すこともできる。このように異種基板側を除去して、窒化物半導体のみよりなる基板の2つの主面を露出させた場合、元あった異種基板側には、若干の縦方向に伸びる結晶欠陥が残る場合があるが、第3の窒化物半導体層側には、縦方向に伸びる結晶欠陥はほとんどなく、全体の結晶欠陥も、例えば $1 \times 10^5/\text{cm}^2$ 以下と非常に少なくなっている。その第3の窒化物半導体層4の上に他の半導体層を積層しても縦方向の結晶欠陥がないため、結晶欠陥の貫通転位がなく、非常に良好な半導体を積層できる。従って窒化物半導体を基板とする場合、異種基板側を除去した面と反対側の面を成長面とすることが望ましい。異種基板等を除去するには研磨、エッチング等の手法があるが、異なる材料を積層しているため、研磨で除去することが最も好ましい。

【0032】また本発明の窒化物半導体基板は、HVPEにより成長され、第1の主面と第2の主面とを有する窒化物半導体基板であって、第1の主面、若しくは第2の主面近傍の結晶欠陥が $1 \times 10^5$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とするものであるが、成長方法は特に問うものではなく、前述した方法によって得られた基板であることが望ましい。このように、表面近傍の結晶欠陥が $1 \times 10^5$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下の窒化物半導体基板の上に他の窒化物半導体を積層して素子構造とすると、内部に結晶欠陥がない信頼性に優れた長寿命な素子ができる。特にレーザ素子を作製した場合、窒化物半導体基板は従来のサファイアに比べて熱伝導性が非常に優れているため、基板とヒートシンクとを接すると、放熱性が良くなり、長寿命なレーザが実現できる。

【0033】好ましい態様として、前記窒化物半導体基板にn型不純物がドーピングされており、さらに好ましくは、そのn型不純物は窒化物半導体基板内で濃度勾配を



有しており、最も好ましくはその窒化物半導体基板の第1の主面若しくは第2の主面のいずれか一方の面に接近するに従って、n型不純物濃度が小さくなるようにされていることが望ましい。

【0034】

【実施例】[実施例1] 以下、図1～図5を元に本発明の実施例について説明する。

(第1の工程) 2インチφ、C面を主面とするサファイアよりなる異種基板1をMOVPE反応容器内にセットし、温度を500℃にして、トリメチルガリウム(TM<sub>G</sub>)、アンモニア(NH<sub>3</sub>)を用い、Ga<sub>2</sub>Nよりなるバッファ層(図示せず。)を200オングストロームの膜厚で成長させる。バッファ層成長後、温度を1050℃にして、同じくGa<sub>2</sub>Nよりなる下地層2を4μmの膜厚で成長させる。

【0035】下地層2成長後、ウェーハを反応容器から取り出し、この下地層の表面に、ストライプ状のフォトマスクを形成し、CVD装置によりストライプ幅10μm、ストライプ間隔(窓部)2μmのSiO<sub>2</sub>よりなる保護膜10を0.5μmの膜厚で形成する。保護膜形成後のウェーハの構造を図1に示す。

【0036】(第2の工程) 保護膜10形成後、ウェーハを再度MOVPEの反応容器内にセットし、温度を1050℃にして、アンモニアを0.27mol/min、TM<sub>G</sub>を225μmol/min(V/III比=1200)でアンドープGa<sub>2</sub>Nよりなる第2の窒化物半導体層3を30μmの膜厚で成長させる。このようなモル比で成長させると、図2に示すように端面が保護膜水平面に対してほぼ垂直な形状で第2の窒化物半導体層3が成長でき、結晶欠陥が非常に少なくなる。成長後の第2の窒化物半導体層は図3のように均一な膜厚で成長できており、表面近傍をTEMで観察すると、窓部から伸びた結晶欠陥は第2の窒化物半導体層の途中で止まっており、表面にまで現れているものはほとんどなかった。

【0037】(第3の工程) 第2の窒化物半導体層3成長後、ウェーハをHVPE装置に移送し、原料としてGa<sub>2</sub>メタル、HClガス、アンモニアを用い、アンドープGa<sub>2</sub>Nよりなる第3の窒化物半導体層4を200μmの膜厚で成長させる。成長後のウェーハの構造を図4に示す。成長後その第3の窒化物半導体層の表面近傍の結晶欠陥の数をTEMにより観察すると1×10<sup>4</sup>個/cm<sup>2</sup>以下と、非常に良好な基板が得られていることが判明した。さらに極わずかな結晶欠陥でも平面に対してほぼ水平な結晶欠陥しか残っていなかった。

【0038】(第4の工程) 次に、ウェーハを研磨装置に移送し、ダイヤモンド研磨剤を用いて、異種基板1、下地層2、保護膜10、第2の窒化物半導体層3を除去し、図5に示すように第3の窒化物半導体層4の裏面を露出させ、総膜厚195μmの窒化物半導体基板とする。なお裏面側の結晶欠陥も1×10<sup>5</sup>個/cm<sup>2</sup>以下と少

なかった。

【0039】[実施例2] 実施例1の第3の工程において、HVPEの原料ガスにシランガスを加え、最初にSiを1×10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>ドープしながらGa<sub>2</sub>Nを成長させ、成長させるに従って、シランガスの流量を少なくして、最後にSiを5×10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup>ドープしたGa<sub>2</sub>Nとして、Si濃度勾配を設けたGa<sub>2</sub>Nを200μmの膜厚で成長させる。その他は実施例1と同様にして、窒化物半導体基板を得たところ、Si量の少ない面は実施例1とほぼ同等の結晶欠陥数を有する窒化物半導体基板が得られた。

【0040】[実施例3] 実施例1の第2の工程において、MOVPEの原料ガスにシランガスを加え、最初にSiを1×10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>ドープしながらGa<sub>2</sub>Nを成長させ、成長させるに従って、シランガスの流量を少なくして、最後にSiを1×10<sup>17</sup>/cm<sup>3</sup>ドープしたGa<sub>2</sub>Nとして、Si濃度勾配を設けたGa<sub>2</sub>Nを20μmの膜厚で成長させる。続いて第3の工程において、Siを1×10<sup>17</sup>/cm<sup>3</sup>ドープしたGa<sub>2</sub>Nを200μmの膜厚で成長させる。その後、第4の工程において、異種基板、下地層、保護膜、および第1の窒化物半導体層を15μm除去する。以上のようにして得られた窒化物半導体基板は、第3の窒化物半導体層の主面は実施例1とほぼ同等であったが、第2の窒化物半導体側の結晶欠陥は、第3の窒化物半導体に比較して1桁ぐらい多かった。

【0041】[実施例4] 実施例1の窒化物半導体基板の異種基板を除去していない側の主面を上にし、この面に次のようにして窒化物半導体積層成長させて図6に示すレーザ素子を得る。

【0042】実施例1で得られた窒化物半導体基板4の上に

(n側コンタクト層21) アンモニアとTM<sub>G</sub>、不純物ガスとしてシランガスを用い、1050℃でSiを3×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>ドープしたGa<sub>2</sub>Nよりなるn側コンタクト層5を4μmの膜厚で成長させる。

【0043】(クラック防止層22) 次に、TM<sub>G</sub>、TMI(トリメチルインジウム)、アンモニアを用い、温度を800℃にしてIn<sub>0.06</sub>Ga<sub>0.94</sub>Nよりなるクラック防止層22を0.15μmの膜厚で成長させる。なお、このクラック防止層は省略可能である。

【0044】(n側クラッド層23) 続いて、1050℃でTMA、TM<sub>G</sub>、アンモニアを用い、アンドープAl<sub>0.16</sub>Ga<sub>0.84</sub>Nよりなる層を25オングストロームの膜厚で成長させ、続いてTMAを止めて、シランガスを流し、Siを1×10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>ドープしたn型Ga<sub>2</sub>Nよりなる層を25オングストロームの膜厚で成長させる。それらの層を交互に積層して超格子層を構成し、総膜厚1.2μmの超格子よりなるn側クラッド層23を成長させる。

【0045】(n側光ガイド層24) 続いて、シランガ

スを止め、1050℃でアンドープGaNよりなるn側光ガイド層8を0.1μmの膜厚で成長させる。このn側光ガイド層24にはn型不純物をドーピングしても良い。

【0046】(活性層25)次に、温度を800℃にして、アンドープ $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$ よりなる障壁層を1000Åの膜厚で成長させ、続いて同一温度で、アンドープ $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ よりなる井戸層を4000Åの膜厚で成長させる。障壁層と井戸層とを3回交互に積層し、最後に障壁層で終わり、総膜厚5200Åの多重量子井戸構造(MQW)の活性層を成長させる。活性層は本実施例のようにアンドープでもよいし、またn型不純物及び/又はp型不純物をドーピングしても良い。不純物は井戸層、障壁層両方にドーピングしても良く、いずれか一方にドーピングしてもよい。さらに積層順としては、井戸層から積層して井戸層で終わっても、井戸層から積層して障壁層で終わっても、あるいは障壁層から積層して井戸層で終わってもよい。

【0047】(p側キャップ層26)次に、温度を1050℃に上げ、TMG、TMA、アンモニア、 $\text{Cp}2\text{Mg}$ (シクロペンタジエニルマグネシウム)を用い、Mgを $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドーピングしたp型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ よりなるp側キャップ層26を3000Åの膜厚で成長させる。

【0048】(p側光ガイド層27) $\text{Cp}2\text{Mg}$ 、TMAを止め、Mgを $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ ドーピングしたGaNよりなるp側光ガイド層27を0.1μmの膜厚で成長させる。

【0049】(p側クラッド層28)続いて、アンドープ $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ よりなる層を2500Åの膜厚で成長させ、続いてMgを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドーピングしたGaNよりなる層を2500Åの膜厚で成長させ、それらを交互に積層し、総膜厚0.6μmの超格子層よりなるp側クラッド層28を成長させる。

【0050】(p側コンタクト層29)最後に、Mgを $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドーピングしたp型GaNよりなるp側コンタクト層29を1500Åの膜厚で成長させる。

【0051】以上のようにして窒化物半導体を成長させたウェーハを反応容器から取り出し、最上層のp側コンタクト層29の表面に $\text{SiO}_2$ よりなる保護膜を形成して、RIE(反応性イオンエッチング)を用い $\text{SiCl}_4$ ガスによりエッチングし、図6に示すように、n電極を形成すべきn側コンタクト層21の表面を露出させる。

【0052】次に、最上層のp側コンタクト層29に所定の形状のマスクをかけ、p側コンタクト層29、およびp側クラッド層28をエッチングして、1μmの幅を有するリッジストライプを形成後、リッジの側面にZr

$\text{O}_2$ よりなる絶縁膜30を形成し、その絶縁膜30を介して、p側コンタクト層と電気的に接続したp電極31を形成する。一方先ほど露出させたn側コンタクト層の表面はn電極32を形成する。

【0053】以上のようにして、n電極とp電極とを形成したウェーハの窒化物半導体基板を研磨して薄くした後、窒化物半導体基板を劈開してその劈開面にレーザ素子の共振面を形成する。劈開後、チップ状に分離して、窒化物半導体基板側をヒートシンクに設置し、レーザ素子としたところ、室温でレーザ発振を示し、閾値電流密度 $1.5 \text{ kA}/\text{cm}^2$ において室温連続発振を示し、20mWの出力において1000時間以上の寿命を示した。

【0054】なお、本実施例では実施例1で得られた基板を用いてレーザ素子を作製したが、同一面側からn、p両方の電極を取り出す構造とする場合でも、実施例2、および実施例3で得られたn型不純物に濃度勾配を設けた窒化物半導体基板を用いることができる。この場合、n側コンタクト層21は不要となり、エッチングにより濃度勾配を設けた第2の窒化物半導体層3、若しくは第3の窒化物半導体層を露出させ、その露出面にn電極32を形成すればよい。

【0055】[実施例5]実施例2で得られた窒化物半導体基板の上(異種基板除去面と反対側の面)に、実施例4と同様にして、クラック防止層22、n側クラッド層23、n側光ガイド層24、活性層25、p側キャップ層26、p側光ガイド層27、p側クラッド層28、p側コンタクト層29を積層する。

【0056】続いて、実施例4と同様にして、p側コンタクト層29、p側クラッド層に、1μm幅のリッジストライプを作製して、絶縁膜30を形成する。絶縁膜形成後濃度勾配の設けられた窒化物半導体基板を劈開できる厚さまで研磨した後、実施例4と同様にして劈開し、レーザ素子とした。実施例5では窒化物半導体基板を研磨しても濃度勾配が設けられているため、露出する面は常に窒化物半導体基板の中で高濃度にn型不純物がドーピングされた層となる。そして、図7に示すように基板側にn電極、リッジ側にp電極を形成してレーザ素子としたところ、実施例4とほぼ同等の特性を有するレーザ素子が得られた。

【0057】

【発明の効果】以上説明したように本発明の方法によると、従来では得られなかった結晶性の非常に良い窒化物半導体基板が得られる。この窒化物半導体基板の上に窒化物半導体を成長させると、完全に格子整合するので、結晶欠陥の非常に少ない素子ができる。そのため、その素子は貫通転位が活性層にまで及ばず、例えば最も過酷な条件で使用されるレーザ素子を実現しても、長寿命で信頼性の高い素子が実現できる。

【図面の簡単な説明】



【図1】 本発明の第1の工程を説明する窒化物半導体基板の構造を示す模式断面図。

【図2】 本発明の第2の工程を説明する窒化物半導体基板の構造を示す模式断面図。

【図3】 本発明の第2の工程を説明する窒化物半導体基板の構造を示す模式断面図。

【図4】 本発明の第3の工程を説明する窒化物半導体基板の構造を示す模式断面図。

【図5】 本発明の第4の工程を説明する窒化物半導体基板の構造を示す模式断面図。

【図6】 本発明の一実施例に係る基板を用いたレーザー素子の構造を示す模式断面図。

【図7】 本発明の他の実施例に係る基板を用いたレーザー素子の構造を示す模式断面図。

【符号の説明】

1・・・異種基板

2・・・下地層

3・・・第2の窒化物半導体層

4・・・第3の窒化物半導体層

10・・・保護膜

21・・・n側コンタクト層

22・・・クラック防止層

23・・・n側クラッド層

24・・・n側光ガイド層

25・・・活性層

26・・・p側キャップ層

27・・・p側光ガイド層

28・・・p側クラッド層

29・・・p側コンタクト層

30・・・絶縁膜

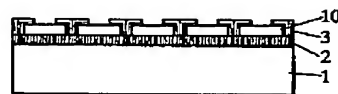
31・・・p電極

32・・・n電極

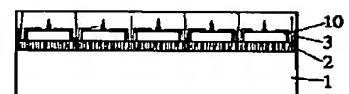
【図1】



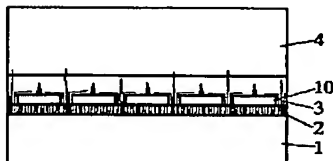
【図2】



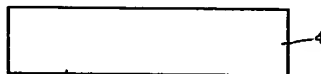
【図3】



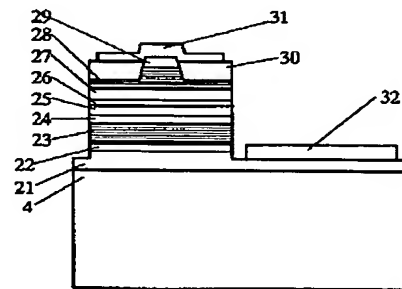
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

